

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 mars 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/21706 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08L 23/06,
23/08, G02B 6/44

[FR/FR]; Sagem SA, Etablissement de Tolbiac, 11, rue Watt, F-75013 Paris (FR). PETRUS, Raymond [FR/FR]; Sagem SA, Etablissement de Tolbiac, 11, rue Watt, F-75013 Paris (FR). POISSON, Bernard [FR/FR]; Sagem SA, Etablissement de Tolbiac, 11, rue Watt, F-75013 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/02545

(22) Date de dépôt international:

14 septembre 2000 (14.09.2000)

(74) Mandataires: FORT, Jacques etc.; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(25) Langue de dépôt:

français

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Langue de publication:

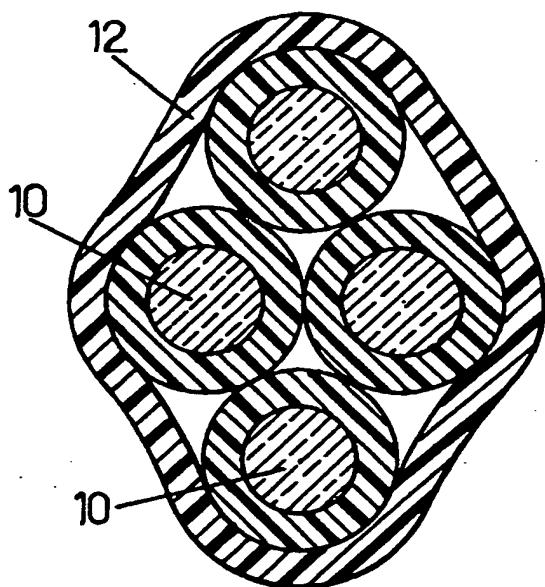
français

(84) États désignés (regional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: EXTRUSIBLE THERMOPLASTIC MATERIAL AND FIBRE MICROMODULE MADE FROM SAME

(54) Titre: MATERIAU THERMOPLASTIQUE EXTRUDABLE ET MICROMODULE DE FIBRE FABRIQUE A PARTIR D'UN TEL MATERIAU



(57) Abstract: The invention concerns a material for forming thin films. It consists of a composition containing an olefin polymer and a filler ratio ranging between 25 and 65 wt.% of the composition, said material in undivided state having a tensile strength ranging between 6 and 20 Mpa and an elongation at break ranging between 50 and 300 %.

(57) Abrégé: Le matériau permet de constituer des pellicules de faible épaisseur. Il est constitué par une composition contenant un polymère oléfinique et un taux de charges compris entre 25 à 65 % en poids de la composition, ledit matériau à l'état non divisé ayant une résistance à la traction comprise entre 6 et 20 Mpa et un allongement à la rupture compris entre 50 et 300 %.

WO 01/21706 A1

Publiée:

— *Avec rapport de recherche internationale.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

MATERIAU THERMOPLASTIQUE EXTRUDABLE ET MICROMODULE DE FIBRE
FABRIQUE A PARTIR D'UN TEL MATERIAU

5 La présente invention a pour objet un matériau extrudable permettant de constituer des pellicules de faible épaisseur, comportant un polymère oléfinique. L'invention trouve une application particulièrement importante, bien que non exclusive, dans la constitution de gaines de micromodules de fibres optiques gainées incorporables dans un câble tel que celui décrit dans le document EP-A-0 468 878
10 auquel on pourra se reporter.

Pour un certain nombre d'applications, et notamment pour la constitution de micromodules ayant un faisceau de fibres optiques gainées en contact mutuel, enfermé avec un gel d'étanchéité dans une enveloppe de maintien extrudée, il est souhaitable de remplir des conditions qui sont dans une certaine mesure 15 contradictoires. Par exemple, on recherche souvent à la fois, notamment dans le cas de la constitution de micromodules :

- une aptitude à l'extrusion en pellicule mince (si possible vers 0,1 mm),
- la compatibilité du matériau avec les gels habituels d'étanchéité,
- une résistance suffisante du matériau mis sous forme de pellicule mince, afin de 20 permettre une manipulation au cours d'opérations ultérieures sans risque de déchirure,
- l'absence de collage de la pellicule de gaine du micromodule sur les fibres, lors du chauffage qui intervient du fait de la mise en place de l'enveloppe extérieure en matériau thermoplastique,
- le maintien d'une cylindricité correcte lors de la fabrication du micromodule et de 25 l'assemblage des micromodules pour constituer un câble,
- un retrait réduit au cours de l'extrusion de la gaine pour constituer le micromodule, et au cours du refroidissement, cela pour éviter des contraintes sur les fibres optiques,
- une coloration aisée du matériau, permettant d'identifier les micromodules,
- une extensibilité limitée permettant de dénuder facilement un micromodule afin de 30 préparer les extrémités pour raccorder les fibres,
- enfin, une résistance élevée aux produits chimiques utilisés lors des opérations effectuées sur les câbles, par exemple au solvant de nettoyage.

Dans le cas de la fabrication de câbles à fibres optiques, certaines des caractéristiques ci-dessus sont essentielles, notamment la résistance mécanique, y compris lors du vieillissement thermique, et la compatibilité avec les gels d'étanchéité et les solvants de nettoyage utilisés pour éliminer le gel et les salissures avant d'effectuer 5 le raccordement des fibres optiques à un connecteur. Mais la résistance mécanique est défavorable à la commodité d'emploi, car une pellicule de gainage résistante et ayant un grand allongement avant rupture gêne le dénudage des micromodules pour libérer les parties terminales des fibres.

On connaît déjà (GB – A – 2 110 696) un matériau isolant électrique comportant 10 un alliage de polymères au moins partiellement réticulés, contenant notamment un copolymère EVA (éthyl acétate d'alkyl) à plus de 40% d'acétate de vinyle, avec des charges inorganiques à une teneur suffisante pour rendre le matériau ignifuge. La réticulation est destiné à permettre un taux de charges élevé.

La présente invention vise notamment à fournir un matériau extrudable en 15 pellicule fine représentant un compromis satisfaisant entre les différents résultats à atteindre. L'invention propose notamment dans ce but un matériau extrudable en pellicule fine, constitué par une composition contenant au moins un (éventuellement plusieurs) polymère oléfinique thermoplastique pratiquement non réticulé et un taux de charges compris entre 25 à 65 % en poids de la composition, ledit matériau à l'état non 20 divisé ayant une résistance à la traction comprise entre 6 et 20 Mpa et un allongement à la rupture compris entre 50 et 300 %.

On entendra par le terme "pratiquement non réticulé" un polymère présenté dans le commerce comme tel, n'ayant en conséquence pas de taux appréciable de réticulation et ne contenant pas d'agent de réticulation tel que des peroxydes, sauf à 25 l'état de trace.

Grâce à l'absence de réticulation, on évite la présence de "gels", très préjudiciables lors d'une extrusion en fine épaisseur, et on réduit le retrait post-extrusion, qui entraîne des contraintes sur les fibres.

La dureté shore du matériau est avantageusement comprise entre 35 et 55 D. 30 Le choix d'une dureté Shore D dépassant 35 permet, en cas d'utilisation du matériau pour constituer une gaine de micromodule, d'assurer une cylindricité satisfaisante et d'éviter l'effet dit "de paille", constituée par la formation d'un coude brutal lors des flexions nécessaires à la réalisation des raccordements.

Grâce à l'allongement limité à la rupture, dû notamment à la présence de charges, la dénudabilité est suffisante pour ne pas obliger à avoir recours à des outils spéciaux. Les caractéristiques minimales ci-dessus, notamment la résistance à la traction et l'allongement à la rupture, évitent une fragilité excessive du matériau lors de 5 la manipulation. En particulier, ces minima permettent des manipulations lors de la fabrication d'un câble ou des raccordements sans risques excessifs de dommages.

La teneur minimale en charges indiquée plus haut permet de réduire la dilatation et la rétraction des matériaux lors des variations de température qui interviennent lors de la fabrication d'un câble. La présence d'une teneur suffisante de charges permet 10 d'éviter le risque de collage des micromodules entre eux, sur des fibres gainées ou sur une enveloppe externe.

Les charges seront généralement minérales. On peut notamment utiliser l'alumine (hydratée ou non), la craie, le kaolin, le talc, la silice, l'hydroxyde de magnésie et leurs mélanges. Toutes ces charges réduisent l'allongement à la rupture et la 15 dilatation ou la rétraction lors des variations de température. Au surplus, elles augmentent l'inertie thermique et la capacité calorifique. Le taux maximum de charges envisagé plus haut permet de maintenir la viscosité à un niveau compatible avec l'extrusion en pellicule mince.

Les polymères oléfiniques utilisables sont sensiblement les mêmes que ceux 20 couramment utilisés à l'heure actuelle. En particulier, on peut citer les produits suivants :

- PE : polyéthylènes
- PP : polypropylènes
- EPR : Ethylène Propylène Rubber (Caoutchouc d'éthylène propylène)
- EPDM : Ethylène propylène Diène Monomère
- EVA : copolymères éthylène-acétate d'alkyl inférieur (notamment acétate de vinyl)
- EBA : copolymères éthylène – acrylate d'alkyl inférieur
- EEA : Ethylène Ethyl Acrylate
- EMA : Ethylène Méthyl Acrylate
- VLDPE : Very Low Density Polyéthylène (polyéthylène à très basse densité)
- polymères greffés d'acide acrylique ou d'anhydride maléique
- PVC : chlorure de polyvinyl
- leurs mélanges et co-polymères.

Les différents polymères ne sont pas pleinement équivalents les uns aux autres. Souvent on utilisera un mélange de polymères oléfiniques dont un des composants est PE ou PP et l'autre choisi parmi les autres polymères cités ci-dessus.

Si le second polymère est EVA, on utilisera un composé n'ayant pas plus de 5 30% de co-monomère vinyl acétate afin de conserver une dureté et des caractéristiques mécaniques suffisantes. EBA, EEA ou EMA ont des propriétés proches de EVA. EPR et EPDM seront utilisés avec des taux d'éthylène suffisamment élevés pour éviter qu'ils n'aient des propriétés qui se rapprochent de celles d'un élastomère.

En cas d'emploi de polymère constitué d'une part de PE ou PP, d'autre part de 10 copolymère EVA, on utilisera avantageusement une composition ayant de 40 % à 80 % de EVA.

Le matériau extrudable comportera généralement, de plus, des plastifiants à 15 teneur faible, ne dépassant pas quelques pour cent en poids, tels que des huiles aliphatiques ou des phtalates (par exemple phtalate de di-octyle ou de didécyle), des adipates, des trimellitates, etc.

Des produits de protection contre la chaleur ou les ultraviolets sont incorporés lorsqu'une exposition ou le rayonnement solaire est à craindre.

Dans certains cas, on ajoutera un ou des silanes ou aminosilanes, tels que :

- vinyl trimethoxysilane
- 20 - amino propylsilane
- amino trimethoxysilane

Si on utilise un trialkoxy silane, il sera souhaitable de ne pas aller au-delà d'un composé ayant plus de cinq atomes de carbone.

Les silanes renforcent la liaison entre les charges et le polymère.

25 En l'absence d'agent de réticulation, le silane ne risque pas de provoquer une réticulation qui au surplus ne serait pas possible en cas d'utilisation du matériau pour constituer des gaines de fibre optique, les températures requises pour la réticulation n'étant alors pas atteintes lors de l'extrusion.

L'invention propose également un micromodule de fibres optiques comprenant 30 un faisceau de fibres optiques et une gaine entourant le faisceau en une pellicule mince d'un matériau extrudable, caractérisé en ce que la gaine est constituée en une composition contenant un polymère oléfinique thermoplastique et un taux de charges compris entre 25 à 65 % en poids de la composition, ledit matériau à l'état non divisé

ayant une résistance à la traction comprise entre 6 et 20 Mpa et un allongement à la rupture compris entre 50 et 300 %.

On donnera maintenant, à titre d'exemple, les propriétés de plusieurs matériaux conformes à l'invention, en même temps qu'une comparaison avec un matériau témoin classiquement utilisé à ce jour pour constituer une gaine de micromodule.

La description qui suit fait référence à la figure unique qui montre un micromodule dans un état déformé qu'il est susceptible de prendre lorsqu'il est pressé contre d'autres micromodules par une enveloppe externe.

Le micromodule comporte plusieurs fibres optiques 10 individuellement gainées contenues dans une gaine 12 qui doit être facilement déchirable pour permettre le dénudage des extrémités des fibres en vue de raccordements. Cette gaine 12 est généralement constituée par extrusion sur le faisceau de fibres optiques 10 lors du tirage de ces dernières et prend alors une forme approximativement circulaire lorsque le faisceau de fibres présente lui-même un pourtour dont la forme ne s'écarte pas trop du cercle circonscrit. La gaine enserre les fibres et s'applique en effet contre elles. A l'intérieur d'un câble, la pression des micromodules les uns contre les autres peut déformer leurs section et les amener par exemple à celle qui est illustrée.

Le matériau témoin est constitué par du polyéthylène ayant une densité nominale de 0,92 et un "melt flow index" de 0,3 g/10 mn à 190°C, sous une pression de 21,6 N. Ce matériau a été utilisé pour constituer la gaine d'un micromodule, par extrusion sur un faisceau de quatre fibres optiques. La gaine 12 constituée avait un diamètre de 1 mm et une épaisseur de 0,12 mm. L'extrusion se fait sans difficulté et la gaine obtenue est bien cylindrique. Mais lors de la constitution du câble, par extrusion d'une enveloppe externe à base de polyéthylène, la chaleur nécessaire à l'extrusion de l'enveloppe déforme les micromodules et les gaines tendent à se coller ensemble et à se coller à l'enveloppe extérieure, imposant des précautions particulières, comme par exemple l'interposition d'un ou plusieurs rubans séparateurs entre les micromodules et l'enveloppe.

Ces difficultés sont écartées lors de la mise en œuvre d'un matériau conforme à l'invention.

Exemple 1 :

Dans un mélangeur, on a préparé une composition comprenant, en poids :

- 50 parts de polyéthylène de densité 0,92 ayant un Melt Flow Index à 190°C, sous 21.6 N, de 1.8g/10 min
- 5 - 50 parts de copolymère EVA contenant 18 % d'acétate de vinyle
- 130 parts d'hydrate d'alumine
- 5 parts de lubrifiant (huile paraffinique)
- 5 parts d'additifs (anti-oxydants, silane, lubrifiant)

Les ingrédients sont mélangés pendant 10 minutes, jusqu'à 160°C.

10 Après calandrage sur un mélangeur à cylindres, le matériau est découpé, puis moulé à 180°C sous pression, sous forme de plaques permettant d'effectuer des mesures caractérisant le matériau.

Les caractéristiques mécaniques obtenues sur les plaques sont les suivantes :

Résistance à la rupture = 11.4 Mpa

15 Allongement à la rupture = 125 %

Dureté = 45 Shore D

La composition a été utilisée pour constituer des micromodules. Pour cela, on l'a mise sous forme de granulés qui sont introduits dans une extrudeuse de 45 mm de diamètre, et 24 diamètres de longueur.

20 Les températures d'extrusion sont comprises entre 130 et 165°C, depuis la trémie d'alimentation, jusqu'à la tête d'extrusion.

Pour caractériser la gaine obtenue, deux opérations ont été faites.

La première a été une mise en forme à une vitesse de 100m/min, pour obtenir un tube de 0.90 mm de diamètre externe, et de 0.12 mm d'épaisseur radiale.

25 Pour la seconde, la mise en forme a été identique à cela près qu'on introduit à travers la tête de l'extrudeuse 4 fibres optiques colorées, et qu'on injecte simultanément un gel d'étanchéité pour former un module qui, après refroidissement de la matière extrudée, est recueilli dans un bac où il s'enroule librement à plat.

Les caractéristiques obtenues sur les gaines sont les suivantes :

	Module sans gel d'étanchéité	Module avec gel
Caractéristiques initiales	RT = 4.5N AR = 138 %	RT = 4.6N AR = 112 %

Enroulement sur mandrin 6D	Correct	Correct
Après 10 jours 70°C	VaRT = 19% VarAR = 15%	VarRT = 13% VarAR = 13%
Après 10 jours à 70°C + 42 jours à 80°C	VarRT = 17% VarAR = 20%	VarRT = 9% VarAR = 11%

RT = Résistance à la Traction, exprimée en Newton

AR = Allongement à la rupture, exprimé en %

Va = Variation

Ces résultats indiquent d'une part la bonne résistance thermique, et d'autre part

5 la bonne compatibilité avec les matériaux de remplissage des gaines du matériau conforme à l'invention.

Exemple 2

La composition du matériau est identique à l'exemple 1, à ceci près que la charge à base d'alumine hydratée est remplacée par une charge à base de carbonate de calcium. On réalise le mélange dans les mêmes conditions, et on extrude à 100m/min un micromodule de diamètre de 0.85 mm, et d'épaisseur 0.11 mm. Les caractéristiques ci-dessous montrent comment on obtient avec une telle formulation des modules présentant une résistance chimique correcte, malgré la faible épaisseur de la gaine du module.

Caractéristiques initiales	RT = 3.9N	AR = 155 %
Après une heure dans l'éthanol à 20°C	Var RT = 1%	Var AR = 3 %
Après une heure dans l'isopropanol à 20°C	Var RT = 5%	Var AR = 3 %

Exemple 3

On réalise une formulation identique à l'exemple 1, à ceci près que la charge à base d'alumine est remplacée par une charge kaolinique, et sa concentration abaissée à 65 parts. Le plastifiant paraffinique est remplacé par une huile de type adipate d'isononylique.

Les différents ingrédients sont introduits en mélangeur interne, mélangés jusqu'à environ 160°C, et granulés. Les caractéristiques du matériau sur plaque sont les suivants :

5

Caractéristiques mécaniques initiales Résistance à la traction Allongement à la rupture	RT = 10.5 Mpa	AR = 157 %
Vieillissement 10 jours à 70°C	Var RT = + 1%	Var AR = -13%
Vieillissement 42 jours à 80°C	Var RT = + 7 %	Var AR = -19%
Compatibilité avec la gelée Macroplast CF 300 10 jours à 70°C	Var RT = -15% Variation masse = 7%	Var AR = -18%
Tenue en chaleur humide 42 jours à 40°C et 93 % HR	Var RT= -4%	Var AR = +2%
Immersion dans le kerdane 24 heures à 20°C	Var RT = - 25%	Var AR = -10%
Immersion dans l'éthanol 1 heure à 20°C	Var RT = -4%	Var AR = -10%
Immersion dans l'isopropanol 1 heure à 20°C	Var RT = -6%	Var AR = -4%
Immersion dans l'isopropanol 1 heure à 20°C	Var RT = -4%	Var AR = -10%
Dureté	45 Shore D	

A partir de cette formulation, on réalise dans les mêmes conditions que précédemment un micromodule à quatre fibres optiques avec une gaine de 0,11 mm d'épaisseur et 0,85 mm de diamètre. Le gel d'étanchéité est la "Macroplast CF 300" de la société Henkel.

5 Les caractéristiques obtenues sur le module sont les suivantes :

CM initiales	RT = 2.4 N	AR = 105%
Variations CM après 10 jours à 70°C	Var RT = 5%	Var AR = 4%
Variations CM après 10 jours à 70°C dans Macroplast CF 300	Var RT = 0	Var AR = 6%
Variations CM après 42 jours à 80°C	Var RT = 2%	Var AR = 5%
Variations CM après 10 jours à 70°C dans CF 300, et 42 jours à 80°C	Var RT = - 21 %	Var AR = - 6%
Variations CM après 42 jours à 40°C et 93%HR	Var RT = 5.4%	Var AR = 0
Variations CM après 24h dans kerdane	Var RT = 11%	Var = 25%
Variations après 24 heures dans l'éthanol	Var RT = 8%	Var AR = 12%
Variations après 24 heures dans l'isopropanol	Var RT = 4%	Var AR = 13%

REVENDICATIONS

1. Matériau extrudable permettant de constituer des pellicules de faible épaisseur, comportant au moins un polymère oléfinique, caractérisé en ce qu'il est constitué par une composition contenant au moins un polymère oléfinique thermoplastique pratiquement non réticulé et un taux de charges compris entre 25 à 65 % en poids de la composition, ledit matériau à l'état non divisé ayant une résistance à la traction comprise entre 6 et 20 Mpa et un allongement à la rupture compris entre 50 et 300 %.
- 10 2. Matériau suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une dureté Shore D entre 35 et 55 .
- 15 3. Matériau suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère est choisi dans le groupe constitué par :
 - PE : polyéthylènes
 - PP : polypropylènes
 - EPR : Ethylène Propylène Rubber (Caoutchouc d'éthylène propylène)
 - EPDM : Ethylène propylène Diène Monomère
- 20 - EVA : copolymères éthylène-acétate d'alkyl inférieur (notamment acétate de vinyl)
- EBA : copolymères éthylène – acrylate d'alkyl inférieur
- EEA : Ethylène Ethyl Acrylate
- EMA : Ethylène Méthyl Acrylate
- VLDPE : Very Low Density Polyéthylène (polyéthylène à très basse densité)
- 25 - polymères greffés d'acide acrylique ou d'anhydride maléique
- PVC : chlorure de polyvinyle
- leurs mélanges et co-polymères.
- 30 4. Matériau suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que les charges sont choisies dans le groupe constitué par l'alumine (hydratée ou non), la craie, le kaolin, le talc, la silice, l'hydroxyde de magnésie, et leurs mélanges.
5. Matériau suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est un mélange de polymères oléfiniques dont un des

composants est PE ou PP et l'autre choisi parmi EVA à 30% au plus de co-monomère vinyl acétate, EBA, EEA ou EMA, en plus éventuellement d'un lubrifiant et d'additifs.

- 5 6. Matériau suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte, en plus éventuellement d'un lubrifiant et d'additifs autres que d'agents de réticulation:
 - 50 parts de polyéthylène de densité 0,92 ayant un Melt Flow Index à 190°C, sous 21.6 N, de 1.8g/10 min
- 10 - 50 parts de copolymère EVA contenant 18 % d'acétate de vinyle
130 parts d'hydrate d'alumine
- 15 7. Matériau suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comporte, en plus d'un lubrifiant et d'additifs :
 - 50 parts de polyéthylène de densité 0,92 ayant un Melt Flow Index à 190°C, sous 21.6 N, de 1.8g/10 min
 - 50 parts de copolymère EVA contenant 18 % d'acétate de vinyle
 - 130 parts de carbonate de calcium .
- 20 8. Matériau suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comporte, en plus d'un lubrifiant et d'additifs :
 - 50 parts de polyéthylène de densité 0,92 ayant un Melt Flow Index à 190°C, sous 21.6 N, de 1.8g/10 min
 - 50 parts de copolymère EVA contenant 18 % d'acétate de vinyle
 - 65 parts de kaolin.
- 25 9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, contenant un ou des silanes ou aminosilanes.
- 30 10. Micromodule de fibres optiques comprenant un faisceau de fibres optiques et une gaine entourant le faisceau en une pellicule mince d'un matériau extrudable, caractérisé en ce que la gaine est constituée en une composition contenant un polymère oléfinique thermoplastique et un taux de charges compris entre 25 à 65 % en

poids de la composition, ledit matériau à l'état non divisé ayant une résistance à la traction comprise entre 6 et 20 Mpa et un allongement à la rupture compris entre 50 et 300 %.

1/1

